



Practitioner's Docket No. U 014890-5

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of: **MASAHIRO YATAKE**

Application No.: 10/714,491

Filed: NOVEMBER 14, 2003

For: **INK JET RECORDING INK**

**Commissioner for Patents**  
**P. O. Box 1450**  
**Alexandria, VA 22313-1450**

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY**

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country:	Japan
Application Number:	2002-332224
Filing Date:	November 15, 2002

**WARNING:** *"When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).*

---

**CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)**

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Date: May 7, 2004

Signature

Clifford J. Mass

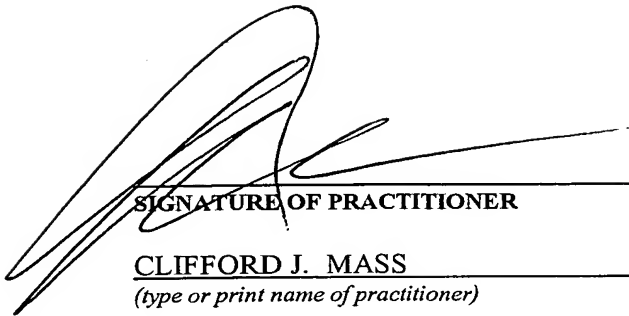
(type or print name of person certifying)

(Transmittal of Certified Copy—page 1 of 2) 5-4

Reg. No. 30,086

Tel. No.: (212)708-1887

Customer No.: 00140



SIGNATURE OF PRACTITIONER  
CLIFFORD J. MASS  
*(type or print name of practitioner)*

LADAS & PARRY LLP  
P.O. Address

26 WEST 61<sup>ST</sup> STREET  
NEW YORK, NEW YORK 10023

*NOTE: "The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).*

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 1 5 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 3 2 2 2 4  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 3 2 2 2 4 ]

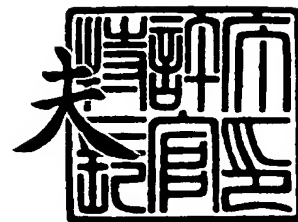
出 願 人  
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社



2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 8 5 9 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0095038

【提出日】 平成14年11月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 矢竹 正弘

【特許出願人】

    【識別番号】 000002369

    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095728

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 上柳 雅誉

    【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

    【識別番号】 100107076

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤網 英吉

【選任した代理人】

    【識別番号】 100107261

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013044

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料をカルボキシル基を有するポリマーで包含した着色剤、水を含むインクジェット記録用インクにおいて、該ポリマーおよび高分子微粒子の合計量が 1 % 以上であり、保湿剤が 5 % 以上であり、少なくともメチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンを含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 2】 前記メチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンの合計量が 20 ppm 以上 1000 ppm 以下である請求項 1 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 3】 前記メチルイソチアゾロンが 10 ppm 以上 500 ppm 以下であり、オクチルイソチアゾロンが 10 ppm 以上 800 ppm 以下である請求項 1 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 4】 前記メチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンアルキルイソチアゾロンを用いたインクジェット記録用インクの pH が 6 ～ 10 である請求項 1 ～ 3 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 5】 前記インクジェット記録用インクに最大泡圧法による 5 Hz 以上での動的表面張力を 40 mN/m 以下にする物質および多価アルコールをさらに含んでなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 6】 前記最大泡圧法による 5 Hz 以上での動的表面張力を 40 mN/m 以下にする物質が少なくともアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、グリコールエーテル類および／または 1, 2-アルキレングリコールから選ばれた 1 種以上からなる物質であることを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 7】 前記着色剤が有機顔料または無機顔料であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 いずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 8】 前記インクジェット記録用インクに高分子微粒子を添加して

なることを特徴とする請求項 1 ～ 7 いずれかに記載のインクジェット記録インク。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は優れた防腐性および防黴剤を有するインクジェット記録用インクに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出し、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0 0 0 3】

このようなインクジェット記録に用いられるインクは長期に渡って安定的にインクの吐出ができることが必要となる。従って、菌が発生したり黴が発生したりしないようにする必要がある。非水系のインクでは特に問題にならないが、水系では、菌が発生したり黴が発生したりすることがしばしばある。そこで従来は防腐剤としてイソチアゾロン系の化合物を用いたものがある。イソチアゾロン系の化合物を用いた例は印刷支持体に用いたものに多く、インクジェットインクに用いた例は少ない。インクジェットインクに用いた例としては、イソチアゾロンやベンズイソチアゾロンを用いたもの（例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 参照。）や、アルキルイソチアゾロンを用いたもの（例えば、特許文献 3 参照。）が挙げられる。しかし、アルキルイソチアゾロンの例として具体的に述べたものはない、複合組成がよいとするものもない。

【0 0 0 4】

また、特に顔料インクを用いた水系のインクの場合はその分散にポリマーを用いたり、紙などの被記録体への定着性を向上させるために高分子微粒子を用いる例などがある。従って、水系の場合より菌が発生したり黴が発生したりしやすくなる。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平11-228860号公報

##### 【特許文献2】

特開2000-355665号公報

##### 【特許文献3】

特開2002-256193号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし従来は防腐効果を得るために単一の成分を用いていたために、特に顔料を用いたインクジェットインクにおいては菌が発生したり黴が発生したりすることがあった。

#### 【0007】

そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは顔料をカルボキシル基を有するポリマーで包含した着色剤、水を含むインクジェット記録用インクにおいて、該ポリマーおよび高分子微粒子の合計量が1%以上であり、保湿剤が5%以上であり、少なくともメチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンを含むことにより長期に渡り菌が発生したり黴が発生したりしない保存安定性に優れるインクジェット記録用インクを提供するところにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のインクジェット記録用インクは顔料をカルボキシル基を有するポリマーで包含した着色剤、水を含むインクジェット記録用インクにおいて、該ポリマーおよび高分子微粒子の合計量が1%以上であり、保湿剤が5%以上であり、少なくともメチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンを含むことを特徴



とする。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のインクジェット記録用インクは顔料をカルボキシル基を有するポリマーで包含した着色剤、水を含むインクジェット記録用インクにおいて、該ポリマーおよび高分子微粒子の合計量が1%以上であり、保湿剤が5%以上であり、少なくともメチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンを含むことを特徴とする。

#### 【0010】

分散に寄与するポリマー、高分子微粒子あるいは保湿剤が多い場合、特にポリマーおよび高分子微粒子の量が1%以上であり、保湿剤が5%以上である場合は、菌や黴が発生しやすい。しかし、ポリマーおよび高分子微粒子の量が1%未満では定着性が得られない。また保湿剤が5%以上でないと目詰まりが発生しやすい。従って、顔料をポリマーで包含した着色剤、水を含むインクジェット記録用インクにおいて、定着性があり目詰まりしにくいインクジェット記録用インクであって、さらに防腐防黴性が要求されることに鑑み鋭意検討した結果、メチルイソチアゾロンにより主に防腐効果が得られ、オクチルイソチアゾロンにより主に防黴効果が得られるという知見が得られ、両方あることで十分な防腐防黴効果が得られることがわかった。

#### 【0011】

前述のメチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンの合計量が20 ppm以上1000 ppm以下であることが好ましい。20 ppm未満では防腐防黴効果が低い、1000 ppmより多い添加量ではインクジェットインクとしての防腐防黴効果は十分であり、添加しても過剰品質となり、また顔料インクの場合その分散安定性を劣化させる可能性がある。より好ましくは30 ppm以上500 ppm以下である。さらに好ましくは40 ppm以上400 ppm以下である。

#### 【0012】

前述のメチルイソチアゾロンが10 ppm以上500 ppm以下であり、オク

チルイソチアゾロンが10ppm以上800ppm以下であることが好ましい。  
前記アルキルイソチアゾロンを用いたインクジェット記録用インクのpHが6～10であることが好ましい。

#### 【0013】

メチルイソチアゾロンは主に防腐作用があるが、10ppm未満では効果が低い、また500ppmを超えても防腐効果は十分であり、添加しても過剰品質となる。より好ましくは20ppm以上400ppm以下である。さらに好ましくは30ppm以上300ppm以下である。

#### 【0014】

オクチルイソチアゾロンは主に防黴効果があるが10ppm未満では効果が低い。また、800ppmより多い添加量ではインクジェット記録用インクとしての防腐防黴効果は十分であり、添加しても過剰品質となり、また顔料を用いたインクの場合その分散安定性を劣化させる可能性がある。より好ましくは20ppm以上400ppm以下である。さらに好ましくは30ppm以上300ppm以下である。

#### 【0015】

さらに、pHは6未満では顔料を用いたインクがカルボキシル基によるカルボン酸により水に分散している場合その酸性により分散が不安定になる。またpHが10を超えるとメチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンの防腐防黴効果が低減し、さらに添加量が必要になり、顔料の分散安定性が劣化する可能性がある。

#### 【0016】

前述のインクジェット記録用インクに最大泡圧法による5Hz以上での動的表面張力を40mN/m以下にする物質および多価アルコールをさらに含んでなることが好ましい。最大泡圧法による5Hz以上での動的表面張力を40mN/m以下にすることで印字品質が向上する。

#### 【0017】

前述の最大泡圧法による5Hz以上での動的表面張力を40mN/m以下にする物質が少なくともアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール

系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、グリコールエーテル類および／または 1, 2-アルキレングリコールから選ばれた 1 種以上からなる物質であることが好ましい。

#### 【0018】

前述のアセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤が、2, 4-ジメチル-5-ヘキシノール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシノール、2, 4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチノール、3, 6-ジオールおよび／または該 2, 4-ジメチル-5-ヘキシノール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシノール、2, 4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチノール、3, 6-ジオールにエチレンオキシ基および／またはプロピレンオキシ基が平均で 30 個以下付加したものであることが好ましい。上記界面活性剤を用いることで印字品質が向上する。

#### 【0019】

前述のグリコールエーテル類がジエチレングリコールモノ（炭素数 4～8 のアルキル）エーテル、トリエチレングリコールモノ（炭素数 4～8 のアルキル）エーテル、プロピレングリコールモノ（炭素数 3～6 のアルキル）エーテル、ジプロピレングリコールモノ（炭素数 3～6 のアルキル）エーテルから選ばれた 1 種または 2 種以上の混合物であることが好ましい。上記のグリコールエーテルにおいて炭素数の少ない側より少ない炭素数では印字品質向上の効果がない。また、炭素数の多い側より多い炭素数では水への溶解性が低下して、印字品質の向上効果が得られない。

#### 【0020】

前述の 1, 2-アルキレングリコールが 1, 2-（炭素数 4～10 のアルキル）ジオールであることが好ましい。1, 2-アルキレングリコールは有効に最大泡圧法による 5 Hz 以上において動的表面張力を 40 mN/m 以下にする。しかし、その効果を発揮するには炭素数 4 以上でなければならない。また、炭素数が 10 を超えると水への溶解性が低下して、印字品質の向上効果が得られない。より好ましく炭素数 5～8 であり、最も好ましいのは炭素数 6 である。

#### 【0021】

また、2-ピロリドンにさらに添加してなることが好ましい。2-ピロリドンを用いることでインクジェットヘッドからのインクの吐出性が安定する。多価アルコールにさらに添加してなることが好ましい。多価アルコールを用いることで、インクジェットヘッドの目詰まり回復性が向上する。その多価アルコールがグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、(ジ、トリ、テトラまたはポリ)エチレングリコールから選ばれた1種以上である。これらは特に目詰まり回復性に有効である。

#### 【0022】

キレート剤にさらに添加してなることが好ましい。キレート剤としてはエチレンジアミン4酢酸(EDTA)およびその塩、ニトリロ三酢酸(NTA)およびその塩、メチルグリシン2酢酸(MGDA)またはその塩、L-グルタミン2酢酸(GLDA)またはその塩、L-アスパラギン酸2酢酸(ASDA)またはその塩、ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)またはその塩、グルコン酸(GA)またはその塩、クエン酸(CA)またはその塩、ニトリロ3プロピオン酸(NTPA)またはその塩、ニトリロトリスホスホン酸(NTPO)またはその塩、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)またはその塩、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸(HIDA)またはその塩、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン4酢酸(DPTA-OH)またはその塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸(HEDP)またはその塩、ニトリロトリメチレンスホスホン酸(NTMP)またはその塩およびホスホノブタントリカルボン酸(PBTC)またはその塩から選ばれた1種以上を用いることが好ましい。

#### 【0023】

また、防腐剤にさらに添加してなることが好ましい。防腐剤としては上記メチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンの他に、同時に他の種類の防腐剤を用いることができる。その例としては、他のアルキルイソチアゾロン、クロルアルキルイソチアゾロン、ベンズイソチアゾロン、ブロモニトロアルコール、オキサゾリジン系化合物およびクロルキシレノールから選ばれた1種以上が挙げられる。

#### 【0024】

防錆剤をさらに添加してなることが好ましい。防錆剤はインクジェットヘッドやインクの流路に金属部材を用いた場合に有効であり、ジシクロヘキシルアンモニウムニتراتおよび／またはベンゾトリアゾールが好ましい。

#### 【0025】

さらに、前述の色剤が有機顔料または無機顔料であることが好ましい。例えば、黒色インク用としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C. I. ピグメントブラック 7）類、または銅酸化物、鉄酸化物（C. I. ピグメントブラック 11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C. I. ピグメントブラック 1）等の有機顔料が挙げられるがインクジェット用としては比重が比較的軽く水中で沈降しにくいカーボンブラックが好ましい。更にカラー用としては、C. I. ピグメントイエロー 1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42、53、55、74、81、83、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、153、C. I. ピグメントレッド 1、2、3、5、17、22、23、31、38、48:2、48:3、48:4、49:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、63:2、64:1、81、83、88、101、104、105、106、108、112、114、122、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C. I. ピグメントブルー 1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17:1、56、60、63、C. I. ピグメントグリーン 1、4、7、8、10、17、18、36、等が使用できる。

#### 【0026】

分散方法は超音波分散の他に、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ジェットミルあるいはナノマイザーなどによる方法など他の分散方法を用いてもよい。しかし、インクジェットインク用としてはコンタミ低減の観点からジェットミルあるいはナノマイザー等の非メディア分散が好ましい。

## 【0027】

そして、顔料の粒径は $25\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の粒子からなる顔料を、さらに好ましくは $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ の粒子からなる顔料が好ましい。

## 【0028】

また、通常のインクジェット記録ではヘッドの前面でインクが乾燥して目詰まりを起こす可能性が高いので、これを防止するために保湿剤として多価アルコールを添加することが好ましい。しかし、これら多価アルコールの添加量が多いと菌や黴が発生しやすいが、本発明になるメチルイソチアゾロンとオクチルイソチアゾロンを用いることで菌や黴の発生が押えられる。その保湿剤の例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。

## 【0029】

また、多価アルコールの他に糖をさらに添加すると目詰まり性はより改善される。しかし、これも添加量が多いと菌や黴が発生しやすいが、本発明になるメチルイソチアゾロンとオクチルイソチアゾロンを用いることで菌や黴の発生が押えられる。その例としては、単糖類、少糖類、多糖類あるいは配糖体などが挙げられ、アルデヒド型、ケトン型あるいは糖アルコール型がある。具体的にはエリトロース、トレオース、エリスルロース、エリスリトール、アラビノース、キシロース、リブロース、キシルロース、キシリトール、グルコース、マンノース、ガラクトース、タロース、フラクトース、ブシコース、タガトース、ソルボース、ソルビトール、マンニトール、トレハロース、コージビオース、ニグロース、マルトース、イソマルトース、イソトレハロース、ソフォロース、ラミナリビオース、セロビオース、ゲンチビオース、マルチデキストリン、直鎖オリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、異性化糖、ゲンチオリゴ糖、ポリデキストロース、マルクトー

ル、フラクトオリゴ糖、パラチノース、パラチノースオリゴ糖、乳化オリゴ糖、ラクチトール、ラクツロース、ラクトシュクロース、ガラクトオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キシロオリゴ糖、キチン・キトサンオリゴ糖、ペクチンオリゴ糖、アガロオリゴ糖、イヌロオリゴ糖、パラニチット、還元水飴、カラギーナン、アルギン酸、プルラン、キサンタンガム、ジェランガム、カードランあるいはポリデキストロースなどが挙げられる。これらの糖類の中でも目詰まり改善のためには分子量が大きいものは粘度が高くなり添加量が制限されるので分子量の比較的小さい単糖類や二糖類が好ましい。

### 【0030】

前述の顔料をポリマーで包含した着色剤の添加量は通常 0.5～15% の範囲で好ましく用いられる。0.5% 未満では印字濃度が得られないこと、15% を超えると色濃度は頭打ちでありそれ以上の添加は効果がなく、吐出安定性が悪くなり印字乱れを生じやすいことなどの理由による。

前述の顔料をポリマーで包含した着色剤が少なくとも重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体でその顔料を包含したものであること、あるいは転相乳化法によることが好ましく用いられる。

### 【0031】

重合性基を有する分散剤とは少なくとも疎水基、親水基および重合性基を有するもので、重合性基はアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基などであり、共重合性基も同じくクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基などになる。

### 【0032】

また、顔料をポリマーで包含した顔料を作成するためのポリマーに用いる物質として、2重結合を有するアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基あるいはアリル基を有するモノマーやオリゴマー類を用いることができる。例えばスチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブチルメタクリレート、( $\alpha$ 、2、3または4)－アルキルスチレン、( $\alpha$ 、2、3または4)－アルコキシスチレン、3、4－ジメチルスチレン、 $\alpha$ －フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチ

ル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、その他アルキル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、その他含フッ素、含塩素、含珪素（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸アミド、（メタ）アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は（モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、1、8-オクタンジオールおよび1、10-デカンジオール等の（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリン（ジ、トリ）（メタ）アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等アクリル基やメタクリル基を有する化合物を用いられる。

### 【0033】

また、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とするようにこれらのポリマーを添加しながら作成することも検討される。

### 【0034】

重合開始剤は過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウム他に、過硫酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ化合物、過酸



化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなど過酸化物などラジカル重合に用いられる一般的な開始剤を用いることができるが本発明の好ましい態様においては、アゾ化合物が好ましく用いられる。

#### 【0035】

乳化重合では連鎖移動剤を用いる場合もある。例えば、*t*-ドデシルメルカプタンの他に *n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1、4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなどが挙げられる。上記のような顔料を分散させるために用いるポリマーの量が多いと菌や黴が発生しやすいのでその対策が必要である。

#### 【0036】

また、定着性を向上させるために必須成分として高分子微粒子を添加することもある。しかし、高分子微粒子はポリマーでありためその添加により菌や黴の発生が助長され、その対策が必要になり、本発明になるインク組成が有効になる。

その添加量は通常 0.1% 以上 10% 以下である。より好ましくは 1% 以上 8% 以下、さらに好ましくは 2% 以上 6% 以下である。0.1% 未満では耐擦性の向上の効果が少なく、10% を越えるとインクの粘度が上昇してインクジェット記録用インクとしては使用しにくくなる。

#### 【0037】

高分子微粒子は通常水に分散し多状態のエマルジョンを形成する。高分子微粒子を形成する物質として、スチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレートおよびブチルメタクリレートの他に ( $\alpha$ 、2、3 または 4) -アルキルスチレン、( $\alpha$ 、2、3 または 4) -アルコキシスチレン、3、4-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルア

クリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、その他アルキル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、その他含フッ素、含塩素、含珪素（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸アミド、（メタ）アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は（モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、1、8-オクタンジオールおよび1、10-デカンジオール等の（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリン（ジ、トリ）（メタ）アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を用いることができる。

#### 【0038】

このような高分子微粒子を形成するために用いる乳化剤としてはラウリル硫酸ナトリウムやラウリル硫酸カリの他にアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤および両性界面活性剤を用いることができ、前述のインクに添加することができる界面活性剤類を用いることができる。重合開始剤は過硫酸カリや過硫酸アンモニウム他に、過硫酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどを用いることができた。重合のための連鎖移動剤としては、t-ドデシルメルカプタンの他にn-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジ

ペンテン、インデン、1、4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなどを用いることができる。

### 【0039】

#### 【実施例】

次に具体的な実施の形態について説明する。

### 【0040】

本発明において示す顔料の例として有機または無機顔料を用いる場合について述べる。実施例、および比較例における顔料1はカーボンブラック顔料、顔料2はフタロシアニン顔料、顔料3はジメチルキナクリドン顔料、顔料4はジケトピロロピロール顔料を用いた。

#### (分散体1～4の製造)

まず、分散体1はカーボンブラックであるモナーク880（キャボット製）を用いる。攪拌機、温度計、還流管および滴下ロートをそなえた反応容器を窒素置換した後、スチレン20部、2-エチルヘキシルメタクリレート5部、ブチルメタクリレート15部、ラウリルメタクリレート10部、ウレタンアクリレートオリゴマー（CN-972日本化薬株式会社製）5部、アクリル酸2部、t-ドデシルメルカプタン0.3部を入れて70℃に加熱し、別に用意したスチレン150部、アクリル酸15部、ブチルメタクリレート50部、t-ドデシルメルカプタン1部、メチルエチルケトン20部およびアゾビスイソブチロニトリル3部を滴下ロートに入れて4時間かけて反応容器に滴下しながら分散ポリマーを重合反応させる。次に、反応容器にメチルエチルケトンを添加して40%濃度の分散ポリマー溶液を作成する。

### 【0041】

上記分散ポリマー溶液40部とカーボンブラックであるモナーク880（キャボット社製）30部、0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100部、メチルエチルケトン30部を混合し、ホモジナイザーで30分攪拌する。その後、イオン交換水を300部添加して、さらに1時間攪拌する。そして、ロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンの全量と水の一部を留去して、0.1mol/Lの水酸化ナトリウムで中和してpH9に調整してから0.3μmの

メンブレンフィルターでろ過して固形分（分散ポリマーとカーボンブラック）が 20% の分散体 1 とする。

### 【0042】

上記と同様な手法で分散体 2～4 を得る。分散体 2 はピグメントブルー 15：3（銅フタロシアニン顔料：クラリアント製）を用いる。分散体 3 はピグメントレッド 122（ジメチルキナクリドン顔料：クラリアント製）を用いる。分散体 4 はピグメントイエロー 180（ジケトピロロピロール：クラリアント製）を用いる。

### （高分子微粒子の製造）

反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水 100 部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気 70℃ で、重合開始剤の過硫酸カリを 0.2 部を添加しておく。イオン交換水 7 部にラウリル硫酸ナトリウムを 0.05 部、グリシドキシアクリレート 4 部、スチレン 5 部、テトラヒドロフルフリルアクリレート 6 部、ウレタンアクリレートオリゴマー（CN-972 日本化薬株式会社製）15 部、ブチルメタクリレート 5 部および t-ドデシルメルカプタン 0.02 部を入れたモノマー溶液を、70℃ に滴下して反応させて 1 次物質を作成する。その 1 次物質に、過硫酸アンモニウム 10% 溶液 2 部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水 30 部、ラウリル硫酸カリ 0.2 部、スチレン 30 部、ブチルメタクリレート 25 部、ブチルアクリレート 6 部、アクリル酸 2 部、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート 1 部、t-ドデシルメルカプタン 0.5 部よりなる反応液を 70℃ で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8～8.5 にして 0.3 μm のフィルターでろ過した高分子微粒子 30% 水溶液を作成して高分子微粒子水溶液 A とした。

### （インクジェット記録用インクの作成）

インク水溶液 B	添加量 (%)
1,2-ヘキサンジオール	3.0
オルフィン E1010（日信化学製）	0.6
2-ピロリドン	2.0
トリエチレングリコール	2.0

トリメチロールプロパン	8.0
グリセリン	7.0
エチレンジアミン 4 酢酸 2 Na 塩	0.02
ベンゾトリアゾール	0.01
メチルイソチアゾロン	0.01
オクチルイソチアゾロン	0.02
イオン交換水	17.34

以上の混合物をインク水溶液 B とする。尚、( ) 中にそれぞれの平均粒径を nm (ナノメートル) 単位で示す。

<実施例 1>	添加量 (重量%)
分散体 1 (105)	37.5
上記高分子微粒子水溶液 A	14.0
上記インク水溶液 B	40.0
トリエタノールアミン	0.8
イオン交換水	残量

<実施例 2>	
分散体 2 (85)	22.5
上記高分子微粒子水溶液 A	5.0
上記インク水溶液 B	40.0
イオン交換水	残量

<実施例 3>	
分散体 3 (90)	27.5
上記高分子微粒子水溶液 A	5.0
上記インク水溶液 B	40.0
イオン交換水	残量

<実施例 4>	
分散体 4 (80)	25.0
上記高分子微粒子水溶液 A	4.0
上記インク水溶液 B	40.0

イオン交換水	残量
<実施例 5>	
分散体 1 (105)	15.0
上記高分子微粒子水溶液 A	15.0
上記インク水溶液 B	40.0
トリエタノールアミン	0.9
イオン交換水	残量
<実施例 6>	
分散体 2 (85)	25.0
上記高分子微粒子水溶液 A	5.0
上記インク水溶液 B	40.0
イオン交換水	残量
<実施例 7>	
分散体 3 (90)	25.0
上記高分子微粒子水溶液 A	5.0
上記インク水溶液 B	40.0
イオン交換水	残量
<実施例 8>	
分散体 4 (80)	27.5
上記高分子微粒子水溶液 A	5.0
上記インク水溶液 B	40.0
イオン交換水	残量

(吐出安定性評価および防腐防黴評価)

実施例 1～8 のインクとそれらからメチルイソチアゾロン (MIT) およびオクチルイソチアゾロン (OIT) を除いたインク用いて保存安定性および吐出安定性の評価を行なった結果を表 1 に示す。保存安定性はセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンター EM-930C のカートリッジに実施例 1～8 のインクを充填し、30℃で半年放置したときの菌または黴の発生状態を観察するため、インクを 1 g とり、25℃および 30℃で 4 週間寒天培地で培養して菌

や黴の増加状況を観察する方法で行なった。菌や黴が100個以下をA、101～1000個以下をB、1001個以上をCとする。吐出安定性の評価はセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンターEM-930Cを用いて、各インクをカートリッジに入れた状態で40℃20%の環境に3ヵ月入れて取り出したときの印字の曲がりなどを観察する方法で行なった。A4版普通紙に5000文字印字して10ページ以上印字曲がりのないものをA、10ページ中1～5個所印字曲がりがあるものをB、10ページ中6個所以上印字の曲がりがあるものをCとする。いずれの評価においてもAを実用レベル、Bを問題はあるがほぼ実用レベル、CおよびDを実用レベルにないと判断する。

### 【0043】

【表1】

表1 保存安定性と吐出安定性評価結果

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	8
実施例	保存安定性	A	A	A	A	A	A	A	A
	吐出安定性	A	A	A	A	A	A	A	A
MITなし	保存安定性	C	C	C	C	B	C	C	C
	吐出安定性	C	C	C	C	C	C	C	C
OITなし	保存安定性	B	B	C	C	B	B	C	C
	吐出安定性	B	C	C	C	B	C	C	C

表1の結果から分るように顔料をポリマーで包含した着色剤および水を少なくとも含んでなるインクジェット記録用インクにおいては防腐防黴効果が高く吐出安定性が確保されることが分る。

### 【0044】

以上のように、本発明においては防腐防黴性および吐出安定性が優れ、実用性の高いインクジェット記録用インクを提供することができる。

(定着性および目詰まり回復性試験)

また、実施例1～8のインクにおいて保湿剤（トリエチレングリコール、トリメチロールプロパンおよびグリセリン）を除いた場合、分散ポリマーを用いない

顔料（表面処理顔料）を用いた場合の、防腐防黴性、定着性および目詰まり回復性試験の結果を表2示す。防腐防黴性は表1と同様の試験によっておこなった。定着性はセイコーエプソン株式会社製インクジェット専用紙（PM写真用紙）に印字して、ゼブラ株式会社製蛍光ペン（ZEBRA PEN2）を用いて60°の角度で300gのペン圧でラインを引いたときの剥がれ具合を評価して、全く剥がれないものをA、剥がれの長さが1cm未満をB、剥がれの長さが1cm～2cmをC、剥がれの長さが2cmを超えるものをDとした。目詰まり回復性試験は、セイコーエプソン株式会社製EM930Cを用いて、カートリッジに各インクを充填して40℃20%の環境に3ヶ月放置し、クリーニング（目詰まったときにノズルからインクがでるように回復させるための機構で、通常プリンターに備わっている機構）回数が3回以下で全ノズル回復するのをA、4回および5回で全ノズル回復するのをB、10回以下で全ノズル回復するのをC、10回でも全ノズル回復しないのをDとする。いずれの評価においてもAを実用レベル、Bを問題はあるがほぼ実用レベル、CおよびDを実用レベルにないと判断する。

【0045】

【表2】

表2 防腐防黴性、定着性および目詰まり回復性試験の結果

	実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8
実施例	防腐防黴性	A	A	A	A	A	A	A	A
	定着性	A	A	A	A	A	A	A	A
	目詰まり回復性	A	A	A	A	A	A	A	A
保湿剤なし	防腐防黴性	A	A	A	A	A	A	A	A
	定着性	A	A	A	A	A	A	A	A
	目詰まり回復性	D	D	D	D	D	D	D	D
分散ポリマーなし (表面処理顔料)	防腐防黴性	A	A	A	A	A	A	A	A
	定着性	D	D	D	D	D	D	D	D
	目詰まり回復性	A	A	A	A	A	A	A	A

表1と表2の結果からわかるように、本発明になる顔料をカルボキシル基を有



するポリマーで包含した着色剤、水、該ポリマーおよび高分子微粒子の量が1%以上であり、保湿剤が5%以上であるインクジェット記録用インクに、少なくともメチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンを用いることで、防腐防黴性および吐出安定性が優れ定着性や目詰まり回復性に優れたインクジェット記録用インクになることがわかる。

(メチルイソチアゾロンとオクチルイソチアゾロンの添加量と防腐防黴試験および保存安定性試験)

次に、表3に、実施例1～4のインクにおいて、メチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンの添加量と防腐防黴効果およびインクの保存安定性試験について評価した結果について示す。防腐防黴性は表1と同様の評価方法である、防腐試験と防黴試験は別々に行なった。防腐試験は25℃に4週間放置したときの菌の発生数を基準として、防黴試験は30℃に4週間放置したときの黴の発生数として、それぞれ菌や黴が100個以下をA、101～1000個以下をB、1001個以上をCとする。インクの保存安定性はインクをサンプル瓶に入れ密栓後70℃で30日放置したときの試験後の粘度を初期の粘度で除した値を基にして、1.0～1.1をA、1.1を越え1.2以下をB、1.2を越え1.5以下をC、1.5を超えるものをDとして示す。いずれの評価においてもAを実用レベル、Bを問題はあるがほぼ実用レベル、CおよびDを実用レベルにないと判断する。

【0046】

【表 3】

表 3 実施例 1～4 のインクを用いて、メチルイソチアゾロン (MIT) および  
オクチルイソチアゾロン (OIT) の添加量と防腐防黴効果の評価結果

MIT 添加量 (ppm)	OIT 添加量 (ppm)	防腐効果				防黴効果				保存安定性			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
実施例													
5	5	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
5	10	C	C	C	D	B	B	B	B	D	C	C	D
10	100	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
10	300	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
100	5	A	A	A	A	C	C	C	D	A	A	A	A
100	100	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
300	5	A	A	A	A	C	C	C	C	A	A	A	A
300	100	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
500	100	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
500	800	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
800	200	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
800	500	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	D
1000	500	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D	D
1000	800	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D	D

表 3 の結果からわかるように、メチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンの合計量が 20 ppm 以上 1000 ppm 以下で効果があり、メチルイソチアゾロンが 10 ppm 以上 500 ppm 以下で、オクチルイソチアゾロンが 10 ppm 以上 800 ppm 以下で効果があることがわかる。

(顔料をカルボキシル基を有するポリマーで包含した着色剤以外の着色剤を用いた場合の防腐防黴効果および保存安定性試験)

次に、本発明に用いた顔料をカルボキシル基を有するポリマーで包含した着色剤以外の着色剤を用いた場合について、防腐防黴効果および保存安定性試験を行った結果を表 4 に示す。評価したインク (比較例 1、比較例 2) は、実施例 1 の組成から、顔料と高分子微粒子とを除いた組成であり、他の組成は同じである。着色材として表面処理顔料又は染料を用いた。この場合各色剤の添加量は同一

とし、表面処理顔料としてはオリエント化学工業のCW1を、染料としてはフードブラック2を用いた。

<比較例1> 添加量 (重量%)

CW1 (オリエント化学工業) 7.5

上記インク水溶液B 40.0

トリエタノールアミン 0.8

イオン交換水 残量

<比較例2> 添加量 (重量%)

水溶性染料 (フードブラック2) 5.5

上記インク水溶液B 40.0

トリエタノールアミン 0.8

イオン交換水 残量

防腐試験、防黴試験および保存安定性試験は表3の場合と同様に行なった。いずれの評価においてもAを実用レベル、Bを問題はあるがほぼ実用レベル、CおよびDを実用レベルにないと判断する。

【0047】

【表 4】

表 4 顔料をカルボキシル基を有するポリマーで包含した着色剤以外の着色剤を用いた場合について、防腐防黴効果および保存安定性試験結果

MIT 添加量 (ppm)	OIT 添加量 (ppm)	防腐効果		防黴効果		保存安定性	
		染料	表面処理	染料	表面処理	染料	表面処理
5	5	D	C	D	A	D	A
5	10	C	B	C	A	D	A
10	100	C	B	C	A	A	A
10	300	C	A	C	A	A	A
100	5	A	A	C	A	A	A
100	100	A	A	C	A	A	A
300	5	A	A	C	A	C	A
300	100	A	A	B	A	C	A
500	100	A	A	B	A	C	A
500	800	A	A	B	A	C	A
800	200	A	A	A	A	D	A
800	500	A	A	A	A	D	A
1000	500	A	A	A	A	D	A
1000	800	A	A	A	A	D	A

表 3 および表 4 の結果からわかるように、本発明のようにカルボキシル基を有するポリマーで包含した着色剤を用いた場合は、メチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンの両方が必要であることがわかり、それをそのまま染料や表面処理には応用できないことがわかる。

## 【0048】

また、染料では耐水性が得られないし、表面処理顔料では耐擦性が得られないので、耐水性を有し、定着性を有するためには顔料をポリマーで包含した着色剤や高分子微粒子が必要であり、その場合本発明になるメチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンの両方を防腐防黴剤として用いることが有効であることがわかる。

## 【0049】

尚、本発明はこれらの実施例に限定されるときではなく、本発明の主旨を逸脱しない限り種々の変更は可能である。

【0050】

【発明の効果】

以上述べたように本発明のインクジェット記録用インクは長期に渡り菌が発生したり黴が発生したりしない保存安定性に優れ、また、吐出安定性に優れ、さらに定着性のあるインクジェット記録用インクを提供するという効果を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期に渡り菌が発生したり黴が発生したりしない保存安定性に優れるインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 顔料をポリマーで包含した着色剤、水、該ポリマーおよび高分子微粒子の量が 1 % 以上であり、保湿剤が 5 % 以上であるインクジェット記録用インクにおいて、少なくともメチルイソチアゾロンおよびオクチルイソチアゾロンを用いることを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 2 2 2 4 "

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社